

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/055601 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 31/10, C07C 37/20, 39/16 (IWAHARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 猿渡 鉄也 (SARUWATARI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13545
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-395778  
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP
- (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社 知的財産センター Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩原 昌宏
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR BISPHENOL COMPOUND PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL COMPOUND WITH THE CATALYST

(54) 発明の名称: ビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法

(57) Abstract: A catalyst for bisphenol compound production which has high activity and has resistance to heavy ingredients and alcohols; and a process for producing a bisphenol compound with the catalyst. The catalyst is obtained by modifying a sulfonic acid type cation exchange resin with (a) a pyridine alkanethiol and (b) an aminoalkanethiol and/or thiazolidine compound. The process comprises reacting a phenol with a ketone in the presence of the catalyst for bisphenol compound production.

(57) 要約:

本発明は、高い活性、耐重質物性及び耐アルコール性を有するビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法を提供するものであり、スルホン酸型陽イオン交換樹脂を (a) ピリジンアルカンチオール類及び (b) アミノアルカンチオール類及び/又はチアゾリジン類で変性してなるビスフェノール類製造用触媒及び該ビスフェノール類製造用触媒の存在下、フェノール類とケトン類を反応させるビスフェノール類の製造方法。

WO 03/055601 A1

## 明 細 書

### ビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法

#### 技術分野

本発明は、ビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法に関し、さらに詳しくは、高い活性、耐重質物性及び耐アルコール性を有するビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法に関する。

#### 背景技術

ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。このビスフェノールAをはじめとするビスフェノール類は、酸性陽イオン交換樹脂を触媒とし、フェノール類とケトン類を反応させて製造されることは公知である。また、その場合、触媒の活性を上げるために、触媒の酸性陽イオン交換樹脂を含窒素硫黄化合物で変性することも知られている（特開昭57-35533、特開平6-340563、特開平10-251179など）。

しかしながら、含窒素硫黄化合物によっては、①変性率が高いと、イオン交換樹脂のスルホン酸点がつぶれ活性低下が起こる、②変性率が高いと、イオン交換樹脂の細孔に重質物（反応の副生物）が付着し易くなり、その結果イオン交換樹脂の劣化が速くなる、③変性率が低いと、原料のケトン類に含まれるアルコールによるイオン交換樹脂の劣化が速くなるなどの欠

点があった。

本発明は、上記観点からなされたもので、高い活性、耐重質物性及び耐アルコール性を有するビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法を提供するものである。

### 発明の開示

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、変性剤として特定の含窒素硫黄化合物を組み合わせることにより上記発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. スルホン酸型陽イオン交換樹脂を（a）ピリジンアルカンチオール類及び（b）アミノアルカンチオール類及び／又はチアゾリジン類で変性してなるビスフェノール類製造用触媒。
2. スルホン酸基の8～55％が変性されているものである前記1記載のビスフェノール類製造用触媒。
3. スルホン酸基の3～35％が（a）成分で変性されているものである前記1又は2に記載のビスフェノール類製造用触媒。
4. ビスフェノール類がビスフェノールAである前記1～3のいずれかに記載のビスフェノール類製造用触媒。
5. 前記1～4のいずれかに記載のビスフェノール類製造用触媒の存在下、フェノール類とケトン類を反応させることを特徴とするビスフェノール類の製造方法。
6. フェノール類がフェノールであり、ケトン類がアセトンであり、ビスフェノール類がビスフェノールAである前記5記載のビスフェノール類の製造方法。
7. アセトン中のメタノール量が3,000ppm以下である前記6記載のビスフェノール類の製造方法。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本第一発明はスルホン酸型陽イオン交換樹脂を（a）ピリジンアルカンチオール類（メルカプトアルキルピリジン類ともいう。）及び（b）アミノアルカンチオール類（メルカプトアルキルアミン類ともいう。）及び／又はチアゾリジン類で変性してなるビスフェノール類製造用触媒である。

本第二発明は、上記のビスフェノール類製造用触媒の存在下、フェノール類とケトン類を反応させることを特徴とするビスフェノール類の製造方法である。

上記スルホン酸型陽イオン交換樹脂（以下、イオン交換樹脂と略することもある。）は、母体となる樹脂としては、スチレンージビニルベンゼン共重合体系、パーフルオロエチレン共重合体系、フェノールーホルムアルデヒド重合体系等があるが、スチレンージビニルベンゼン共重合体系が好ましい。これらの樹脂はゲル型、ポーラス型どちらでも使用できるが、架橋度は、例えば、2～8％と比較的低いものが好ましい。また、そのイオン交換樹脂の平均粒径は0.2～2.0mmの範囲にあり、かつ粒径分布均一度は1.0～1.6の広範囲のものを使用することができる。

上記イオン交換樹脂を変性する変性剤は上記の（a）成分及び（b）成分である。

（a）成分のピリジンアルカンチオール類として、例えば、2-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトメチルピリジン、2-メルカプトエチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン及びそれらの塩酸塩などを挙げることができる。中でも、4-メルカプトエチルピリジン又はその塩酸塩が好ましい。

（b）成分のうち、アミノアルカンチオール類として、例えば、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトプロピルアミン、4-メルカプトブチルアミン及びそれらの塩酸塩などを挙げることができる。中でも、2

ーメルカプトエチルアミン又はその塩酸塩が好ましい。

(b) 成分のうち、チアゾリジン類として、例えば、2, 2-ジメチルチアゾリジン、2-メチル-2-エチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジンなどを挙げることができる。中でも、2, 2-ジメチルチアゾリジンが好ましい。

イオン交換樹脂の変性方法は、変性剤が溶解する溶媒、例えば水、アルコール類、エーテル類等に変性剤を溶解させ、予め同じ溶媒に分散させた未変性イオン交換樹脂にゆっくりと添加（20分～1時間）して反応させることによって行うことができる。均一に反応させる（スルホン基を均一に変性基に変換させる）には、攪拌しながら行えばよいが、さらに均一に反応させるには、酢酸、モノクロ酢酸、トリフルオロ酢酸を溶かした水溶媒中で行えばよい。

また、イオン交換樹脂の変性方法としては、複数の変性剤を同時に使用してもよいし、別々に逐次的に使用してもよい。

反応温度としては、常温でもよいし、加温（30～90℃）を採用してもよい。

変性剤の使用量については、(a) 成分による変性率が3～35%（好ましくは5～30%）、(b) 成分による変性率が5～52%（好ましくは5～30%）、トータルの変性率が8～55%（好ましくは10～45%）になるように採用すればよい。

本第二発明において、ビスフェノール類は、前記の変性イオン交換樹脂を触媒とし、フェノール類とケトン類を反応させて製造される。

フェノール類は、水酸基に対してパラ位に置換基を有しないことが必要である。具体的には、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、o-tert-ブチルフェノール、2, 6-キシレノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノールやo-クロロフェノール

ル、*m*-クロロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール等のハロゲン化フェノールを挙げることができる。

ケトン類としては、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のケトン類やホルマリン、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類を挙げることができる。

上記の反応方法は、特に限定されないが、固定床連続反応や回分反応が好ましい。例えば、固定床連続反応で行う場合、液時空間速度 (LHSV) は、通常、 $0.1 \sim 30 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは  $0.3 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$  である。

この反応における反応条件として、フェノール類とケトン類の割合については、通常、フェノール類/ケトン類 (モル比) は  $3 \sim 30$ 、好ましくは  $5 \sim 15$  の範囲である。

反応温度については、通常、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $60 \sim 110^\circ\text{C}$  の範囲である。

反応終了後、未反応のケトン類や生成した水、過剰のフェノール類を除去し、その濃縮物を  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  に冷却して、ビスフェノール類とフェノール類との付加物 (以下、フェノールアダクトという) を析出させる。その後、フェノールアダクトを減圧 ( $100 \sim 700 \text{ Pa}$ ) でフェノール類を留出させ、残渣物を適当な溶剤を使用して再結晶を行い、目的のビスフェノール類を得ることができる。

この発明の方法は、アセトンとフェノールを原料とするビスフェノール A の製造に好適に適用できる。

なお、この場合、アセトン中に存在するアルコール (メタノールが  $90$  質量%以上) は、触媒の劣化を考慮すると、 $3,000 \text{ ppm}$  以下が好ましく、 $2,000 \text{ ppm}$  以下が特に好ましい。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら制限されるものではない。

## 〔実施例1〕

## ①触媒の調製

1, 000 ccのフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンSK-104）200 cc（水膨潤）とメタノール400 ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中に、4-メルカプトエチルピリジン（4-ピリジンエタンチオールともいい、以下、PETと略すこともある。）2.7 gとメタノール50 ccからなる溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100 ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、PETにより酸点の8%が変性（中和）されていた。次に、1, 000 ccフラスコ内で、上記PET変性樹脂とイオン交換水400 ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中に2, 2-ジメチルチアゾリジン（以下、DMTと略すこともある。）2.0 gとイオン交換水50 ccからなる水溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100 ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の15%が変性（中和）されていた。したがって、DMTによる変性率は7%となることがわかった。

## ②反応

上記PET/DMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）69 ccをステンレスカラムに充填し、75℃、LHSV; 6 hr<sup>-1</sup> [アセトン15 cc/hr（アセトン中のメタノール濃度300 ppm）、フェノール277 cc/hr]の条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=10.3%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=8.6%で、したがって、フェノール転化率低下速度=1.7%/400 hrであった。



## 〔比較例 1〕

## ①触媒の調製

実施例 1 において、イオン交換樹脂を P E T だけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は 8 % であった。

## ②反応

上記 P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 6 9 c c をステンレスカラムに充填し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 9 . 5 %、反応開始後 4 0 0 時間後のフェノール転化率 = 5 . 4 % で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 4 . 1 % / 4 0 0 h r であった。

## 〔比較例 2〕

## ①触媒の調製

実施例 1 において、イオン交換樹脂を D M T だけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は 7 % であった。

## ②反応

上記 D M T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 6 9 c c をステンレスカラムに充填し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 7 . 9 %、反応開始後 4 0 0 時間後のフェノール転化率 = 5 . 7 % で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 2 . 2 % / 4 0 0 h r であった。

## 〔比較例 3〕

## ①触媒の調製

比較例 1 で調製した P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 5 0 c c と比較例 2 で調製した D M T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 5 0 c c をイオン交換水 2 0 0 c c に懸濁させ、2 0 分かけて攪拌した。

## ②反応

上記 P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤）及び D M T 変性イオン交換樹脂

脂（水膨潤）の混合物 69 cc をステンレスカラムに充填し、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 8.8%、反応開始後 400 時間後のフェノール転化率 = 5.3% で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 3.5% / 400 hr であった。

#### 〔実施例 2〕

##### ①触媒の調製

1,000 cc のフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオン SK-104）200 cc（水膨潤）とイオン交換水 400 cc を懸濁状態で攪拌しながら、この中に、2-メルカプトエチルアミン（2-アミノエタンチオールともいい、以下、AET と略すこともある。）1.8 g とイオン交換水 50 cc からなる水溶液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水 100 cc で 2 回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、AET により酸点の 10% が変性されていた。次に、1,000 cc フラスコ内で、上記 AET 変性樹脂とメタノール 400 cc を懸濁状態で攪拌しながら、この中に PET 5.0 g とメタノール 50 cc からなる溶液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水 100 cc で 2 回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の 25% が変性されていた。したがって、PET による変性率は 15% となることがわかった。

##### ②反応

上記 AET / PET 変性イオン交換樹脂（水膨潤）69 cc をステンレスカラムに充填し、75℃、LHSV; 6 hr<sup>-1</sup> [アセトン 15 cc / hr (アセトン中のメタノール濃度 1,000 ppm)、フェノール 277 cc / hr] の条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノ

ール転化率=11.7%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=10.1%で、したがって、フェノール転化率低下速度=1.6%/400hrであった。

〔比較例4〕

①触媒の調製

実施例2において、イオン交換樹脂をAETだけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は10%であった。

②反応

上記AET変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例2と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=8.2%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=5.8%で、したがって、フェノール転化率低下速度=2.4%/400hrであった。

〔比較例5〕

①触媒の調製

実施例2において、イオン交換樹脂をPETだけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は15%であった。

②反応

上記PET変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例2と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=11.6%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=7.4%で、したがって、フェノール転化率低下速度=4.2%/400hrであった。

〔比較例6〕

①触媒の調製

比較例4で調製したAET変性イオン交換樹脂（水膨潤）50ccと比較例5で調製したPET変性イオン交換樹脂（水膨潤）50ccをイオン

交換水200ccに懸濁させ、20分かけて攪拌した。

## ②反応

上記AET変性イオン交換樹脂（水膨潤）及びPET変性イオン交換樹脂（水膨潤）の混合物69ccをステンレスカラムに充填し、実施例2と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=10.1%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=7.0%で、したがって、フェノール転化率低下速度=3.1%/400hrであった。

### 〔実施例3〕

## ①触媒の調製

1,000ccのフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイイオンSK-104）200cc（水膨潤）とメタノール400ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中に、PET6.6gとメタノール50ccからなる溶液及びDMT5.6gとメタノール50ccからなる溶液を60分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、PETによって20%が変性され、DMTによって20%変性されていた。

## ②反応

上記PET/DMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、75℃、LHSV; 6hr<sup>-1</sup> [アセトン15cc/hr (アセトン中のメタノール濃度2,800ppm)、フェノール277cc/hr] の条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=11.0%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=9.0%で、したがって、フェノール転化率低下速度=2.0%/400hrであった。

## 〔比較例 7〕

## ①触媒の調製

実施例 3 において、イオン交換樹脂を P E T だけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は 2 0 % であった。

## ②反応

上記 P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 6 9 c c をステンレスカラムに充填し、実施例 3 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 1 2 . 0 %、反応開始後 4 0 0 時間後のフェノール転化率 = 5 . 6 % で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 6 . 4 % / 4 0 0 h r であった。

## 〔比較例 8〕

## ①触媒の調製

実施例 3 において、イオン交換樹脂を D M T だけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は 2 0 % であった。

## ②反応

上記 D M T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 6 9 c c をステンレスカラムに充填し、実施例 3 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 8 . 8 %、反応開始後 4 0 0 時間後のフェノール転化率 = 5 . 0 % で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 3 . 8 % / 4 0 0 h r であった。

## 〔比較例 9〕

## ①触媒の調製

比較例 7 で調製した P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 5 0 c c と比較例 8 で調製した D M T 変性イオン交換樹脂（水膨潤） 5 0 c c をイオン交換水 2 0 0 c c に懸濁させ、2 0 分かけて攪拌した。

## ②反応

上記 P E T 変性イオン交換樹脂（水膨潤）及び D M T 変性イオン交換樹脂

脂（水膨潤）の混合物 69 cc をステンレスカラムに充填し、実施例 3 と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率 = 10.2%、反応開始後 400 時間後のフェノール転化率 = 6.0% で、したがって、フェノール転化率低下速度 = 4.2% / 400 hr であった。

#### 〔実施例 4〕

##### ①触媒の調製

1, 000 cc のフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオン SK-104）200 cc（水膨潤）とメタノール 400 cc を懸濁状態で攪拌しながら、この中に、PET 9.9 g とメタノール 100 cc からなる溶液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水 100 cc で 2 回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、PET により酸点の 30% が変性されていた。次に、1, 000 cc フラスコ内で、上記 PET 変性樹脂とイオン交換水 400 cc を懸濁状態で攪拌しながら、この中に DMT 2.8 g とイオン交換水 50 cc からなる水溶液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水 100 cc で 2 回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の 40% が変性されていた。したがって、DMT による変性率は 10% となることがわかった。

##### ②反応

上記 PET / DMT 変性イオン交換樹脂（水膨潤）69 cc をステンレスカラムに充填し、75℃、LHSV; 6 hr<sup>-1</sup> [アセトン 15 cc / hr (アセトン中のメタノール濃度 2, 000 ppm)、フェノール 277 cc / hr] の条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノ

ール転化率=10.8%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=8.7%で、したがって、フェノール転化率低下速度=2.1%/400hrであった。

〔比較例10〕

①触媒の調製

実施例4において、イオン交換樹脂をPETだけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は30%であった。

②反応

上記PET変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例4と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=11.8%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=6.6%で、したがって、フェノール転化率低下速度=5.2%/400hrであった。

〔比較例11〕

①触媒の調製

実施例4において、イオン交換樹脂をDMTだけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は10%であった。

②反応

上記DMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例4と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=8.7%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=4.3%で、したがって、フェノール転化率低下速度=4.4%/400hrであった。

〔比較例12〕

①触媒の調製

比較例10で調製したPET変性イオン交換樹脂（水膨潤）50ccと比較例11で調製したDMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）50ccをイ

オン交換水200ccに懸濁させ、20分かけて攪拌した。

## ②反応

上記PET変性イオン交換樹脂（水膨潤）及びDMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）の混合物69ccをステンレスカラムに充填し、実施例4と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=10.0%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=5.2%で、したがって、フェノール転化率低下速度=4.8%/400hrであった。

### 〔実施例5〕

#### ①触媒の調製

1,000ccのフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンSK-104）200cc（水膨潤）とメタノール400ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中に、PET3.3gとメタノール50ccからなる溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、PETにより酸点の10%が変性されていた。次に、1,000ccフラスコ内で、上記PET変性樹脂とイオン交換水400ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中にAET2.8gとイオン交換水50ccからなる水溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の25%が変性されていた。したがって、AETによる変性率は15%となることがわかった。次いで、1,000ccフラスコ内で、上記PET/AET変性樹脂とイオン交換水400ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中にDMT4.2gとイオン交換水50ccからなる水溶液を30分かけて



滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の40%が変性されていた。したがって、DMTによる変性率は15%となることがわかった。

## ②反応

上記PET/AET/DMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、75℃、LHSV; 6 hr<sup>-1</sup> [アセトン15 cc/hr (アセトン中のメタノール濃度800 ppm)、フェノール277 cc/hr] の条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=10.2%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=8.8%で、したがって、フェノール転化率低下速度=1.4%/400 hrであった。

### [比較例13]

## ①触媒の調製

実施例5において、イオン交換樹脂をPETだけで変性した以外は同様に行った。イオン交換樹脂の変性率は10%であった。

## ②反応

上記PET変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例5と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=9.8%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=5.5%で、したがって、フェノール転化率低下速度=4.3%/400 hrであった。

### [比較例14]

## ①触媒の調製

1,000ccのフラスコ内で、イオン交換樹脂（三菱化学社製、商品名：ダイヤイオンSK-104）200cc（水膨潤）とイオン交換水4

00ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中に、AET 2.8gとイオン交換水50ccからなる水溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、AETにより酸点の15%が変性されていた。次に、1,000ccフラスコ内で、上記AET変性樹脂とイオン交換水400ccを懸濁状態で攪拌しながら、この中にDMT 4.2gとイオン交換水50ccからなる水溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を行った後、イオン交換樹脂をろ過し、イオン交換水100ccで2回洗浄することにより分離した。分離したイオン交換樹脂の一部を乾燥させた後、酸量を滴定で調べたところ、酸点の30%が変性されていた。したがって、DMTによる変性率は15%となることがわかった。

## ②反応

上記AET/DMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）69ccをステンレスカラムに充填し、実施例5と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=8.3%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=5.8%で、したがって、フェノール転化率低下速度=2.5%/400hrであった。

### 〔比較例15〕

#### ①触媒の調製

比較例14において、イオン交換樹脂をAETだけで変性した以外は同様に行い、AET変性イオン交換樹脂を調製した。その変性率は15%であった。また、比較例14において、イオン交換樹脂をDMTだけで変性した以外は同様に行い、DMT変性イオン交換樹脂を調製した、その変性率は15%であった。比較例13で調製したPET変性イオン交換樹脂（水膨潤）50cc、上記のAET変性イオン交換樹脂（水膨潤）25cc及

び上記のDMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）25ccをイオン交換水200ccに懸濁させ、20分かけて攪拌した。②反応

上記PET変性イオン交換樹脂（水膨潤）、AET変性イオン交換樹脂（水膨潤）及びDMT変性イオン交換樹脂（水膨潤）の混合物69ccをステンレスカラムに充填し、実施例5と同じ条件で反応を行った。その反応成績は、反応開始後のフェノール転化率=8.8%、反応開始後400時間後のフェノール転化率=5.0%で、したがって、フェノール転化率低下速度=3.8%/400hrであった。

以上、触媒を纏めて第1表に、反応成績を纏めて第2表に示す。

第1表

	変性剤 (変性率)		触媒形態
	(a) 成分	(b) 成分	
実施例1	PET (8%)	DMT (7%)	二元系
比較例1	PET (8%)	—	単独
比較例2	—	DMT (7%)	単独
比較例3	PET (8%)	DMT (7%)	混合系
実施例2	PET (15%)	AET (10%)	二元系
比較例4	—	AET (10%)	単独
比較例5	PET (15%)	—	単独
比較例6	PET (15%)	AET (10%)	混合系
実施例3	PET (20%)	DMT (20%)	二元系
比較例7	PET (20%)	—	単独
比較例8	—	DMT (20%)	単独
比較例9	PET (20%)	DMT (20%)	混合系
実施例4	PET (30%)	DMT (10%)	二元系
比較例10	PET (30%)	—	単独
比較例11	—	DMT (10%)	単独
比較例12	PET (30%)	DMT (10%)	混合系
実施例5	PET (10%)	AET (15%) DMT (15%)	三元系
比較例13	PET (10%)	—	単独
比較例14	—	AET (15%) DMT (15%)	二元系
比較例15	PET (10%)	AET (15%) DMT (15%)	混合系

注) PET: 4-ピリジンエタントオール  
 DMT: 2, 2-ジメチルチアゾリジン  
 AET: 2-アミノエタントオール

第2表

	メタノール° (ppm)	初期 転化率 (%)	400時間後 転化率 (%)	低下速度 (%) 400時間当り
実施例1	300	10.3	8.6	1.7
比較例1	300	9.5	5.4	4.1
比較例2	300	7.9	5.7	2.2
比較例3	300	8.8	5.3	3.3
実施例2	1,000	11.7	10.1	1.6
比較例4	1,000	8.2	5.8	2.4
比較例5	1,000	11.6	7.4	4.2
比較例6	1,000	10.1	7.0	3.1
実施例3	2,800	11.0	9.0	2.0
比較例7	2,800	12.0	5.6	6.4
比較例8	2,800	8.8	5.0	3.8
比較例9	2,800	10.2	6.0	4.2
実施例4	2,000	10.8	8.7	2.1
比較例10	2,000	11.8	6.6	5.2
比較例11	2,000	8.7	4.4	4.3
比較例12	2,000	10.0	5.2	4.8
実施例5	800	10.2	8.8	1.4
比較例13	800	9.8	5.5	4.3
比較例14	800	8.3	5.8	2.5
比較例15	800	8.8	5.0	3.8

注) \*アセトン中のメタノール濃度

産業上の利用分野

本発明によれば、高い活性、耐重質物性及び耐アルコール性を有するビスフェノール類製造用触媒及び該触媒を用いるビスフェノール類の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. スルホン酸型陽イオン交換樹脂を（a）ピリジンアルカンチオール類及び（b）アミノアルカンチオール類及び／又はチアゾリジン類で変性してなるビスフェノール類製造用触媒。
2. スルホン酸基の8～55%が変性されているものである請求項1記載のビスフェノール類製造用触媒。
3. スルホン酸基の3～35%が（a）成分で変性されているものである請求項1又は2に記載のビスフェノール類製造用触媒。
4. ビスフェノール類がビスフェノールAである請求項1～3のいずれかに記載のビスフェノール類製造用触媒。
5. 請求項1～4のいずれかに記載のビスフェノール類製造用触媒の存在下、フェノール類とケトン類を反応させることを特徴とするビスフェノール類の製造方法。
6. フェノール類がフェノールであり、ケトン類がアセトンであり、ビスフェノール類がビスフェノールAである請求項5記載のビスフェノール類の製造方法。
7. アセトン中のメタノール量が3,000ppm以下である請求項6記載のビスフェノール類の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13545

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J31/10, C07C37/20, C07C39/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C37/20, C07C39/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-246458 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims 1, 3, 4; examples (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2003 (12.03.03)Date of mailing of the international search report  
25 March, 2003 (25.03.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J31/10, C07C37/20, C07C39/16

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C37/20, C07C39/16

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS, WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-246458 A (三菱化学株式会社) 1999.09.14, 請求項1, 請求項3, 請求項4, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416